

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-319509

(43)Date of publication of application : 21.11.2000

(51)Int.Cl. C08L 79/00
B32B 27/18
C08G 73/00
C08K 5/02
C08K 5/3492
// H05K 1/03

(21)Application number : 11-134183

(71)Applicant : HITACHI CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 14.05.1999

(72)Inventor : FUJIMOTO DAISUKE
MIZUNO YASUYUKI
SASE SHIGEO

(54) PRODUCTION OF FIRE RETARDANT RESIN COMPOSITION AND LAMINATED SHEET

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing a fire retardant resin composition having good dielectric characteristics together with good fire retardant properties, and having good heat resistance to soldering at a high temperature and humidity.

SOLUTION: This method for producing a fire retardant resin composition comprises reacting a cyanate compound, which has two or more cyanate groups in a molecule, with a compound selected from epoxy resins, phenols and imido resins so that the cyanate compound is reacted to attain a conversion of 10-70%, then mixing the formed oligomer from the above reaction with a fire retardant additive at a temperature of $\leq 150^{\circ}$ C in a molten and softened state. The laminated sheet contains a cured product made from the obtained fire retardant resin composition as a matrix.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-319509

(P2000-319509A)

(43) 公開日 平成12年11月21日 (2000. 11. 21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 79/00		C 0 8 L 79/00	4 F 1 0 0
B 3 2 B 27/18		B 3 2 B 27/18	B 4 J 0 0 2
C 0 8 G 73/00		C 0 8 G 73/00	4 J 0 4 3
C 0 8 K 5/02		C 0 8 K 5/02	
5/3492		5/3492	
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-134183

(22) 出願日 平成11年5月14日 (1999. 5. 14)

(71) 出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72) 発明者 藤本 大輔

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(72) 発明者 水野 康之

茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

(74) 代理人 100085305

弁理士 廣瀬 章

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物の製造方法及び積層板

(57) 【要約】

【課題】 良好な誘電特性と難燃性を両立させ、高温高湿下でのほんだ耐熱性が良好な難燃性樹脂組成物を製造する。

【解決手段】 分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物と、エポキシ樹脂、フェノール類及びイミド樹脂から選ばれる化合物とを、シアネート類化合物の反応率が10～70%であるように反応させ、この反応により生成するオリゴマーと反応性を有しない難燃剤とを150℃以下でかつ溶融軟化した状態で混合する。得られた難燃性樹脂組成物の硬化物をマトリックスとしてなる積層板。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物と、エポキシ樹脂、フェノール類及びイミド類から選ばれる化合物とを予め反応させて得られるオリゴマー(A)及び前記オリゴマー(A)と反応性を有しない難燃剤(B)を必須成分とする難燃性樹脂組成物の製造方法において、オリゴマー(A)と難燃剤(B)とを150℃以下でかつ溶融軟化した状態で混合することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法。

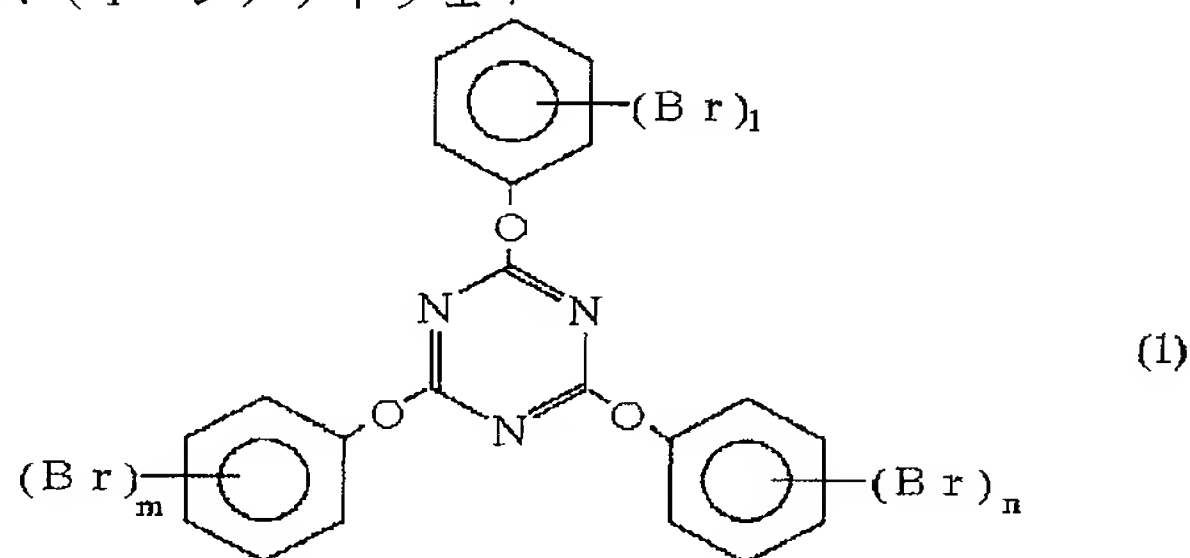
【請求項2】 分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物とエポキシ樹脂、フェノール類及びイミド類から選ばれる化合物とを反応させてオリゴマー(A)とする際に、シアネート類化合物の反応率が10～70%であるように反応させてなる請求項1に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項3】 分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物が、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)

*ニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン及びフェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1又は2に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【請求項4】 難燃剤(B)が、1, 2-ジブromo-4-(1, 2-ジブromoエチル)シクロヘキサン、テトラブromoシクロオクタン及びヘキサブromoシクロドデカン並びに化1の(1)で表される化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1、2又は3に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法。

【化1】



1、m及びnは、1～5の整数を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい

【請求項5】 請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造された難燃性樹脂組成物の硬化物をマトリックスとしてなる積層板。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、高周波帯域において信号の低損失が要求される無線通信機器や動作周波数が数百MHzを超えるような高速コンピュータ等に使用される印刷配線板等に用いられる難燃性樹脂組成物及び積層板に関するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、無線情報通信分野における各種電子機器やコンピュータ等では、大容量の情報を高速で処理することが要求され、ここで扱う電気信号は高周波数化が進んでいる。しかし、信号の強度は高周波になればなるほど減衰しやすくなる性質を持つため、この分野の印刷配線板には低損失の基板材料、すなわち比誘電率及び誘電正接の低い樹脂材料が望まれている。従来、この分野においては比誘電率や誘電正接の低いフッ素樹脂やポリフェニレンエーテル等の熱可塑性樹脂をベースとした樹脂材料が使用されてきたが、これらは溶融粘度が高いため流動性が不足し、プレス成形時に高温高压が必要

という問題や寸法安定性及び金属めっきとの接着性に劣るという欠点を残している。一方、熱硬化性樹脂材料の中で比誘電率や誘電正接が低い樹脂として得られるシアネートエステル樹脂及びこれを用いたBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂等の樹脂材料も提案されている。しかし、これらの樹脂材料単独では難燃性に乏しいという欠点があった。

【0003】そこで上記問題の改良を目的として、BT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂又はシアネートエステル樹脂に特公平4-24370に示されている臭素化ビスフェノールA及び臭素化ビスフェノールAのヒドロキシエーテル化物、特開平2-276723に示されている臭素化フェノールノボラックのグリシジルエーテル化物、特開平5-339342に示されている臭素化ビスフェノールAのグリシジルエーテル化物、特開平7-207022に示されている臭素化マレイミド類化合物等の難燃剤を併用させる方法等がある。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、特公平4-24370、特開平2-286723、特開平5-339342、特開平7-207022に示されているような難燃剤を併用させる方法では、耐熱性は付加できるもの

の誘電特性が悪化し、この傾向はGHzを超えるような周波数帯域では特に顕著となり高周波用途には対応できないという問題があった。このため良好な誘電特性と難燃性を両立させることが困難であった。また、シアネートエステル樹脂と反応性を有しない難燃剤を併用すると、誘電特性は良好となるものの、ワニスとしたときの保存安定性や高温高湿下でのはんだ耐熱性が不十分であった。

【0005】本発明は、かかる状況に鑑みなされたもので、ワニスとしたときの保存安定性が良好であり、良好な誘電特性と難燃性を両立させ、高温高湿下でのはんだ耐熱性が良好な難燃性樹脂組成物を得ることができる製造方法を提供するものである。また、本発明はかかる製造方法により製造された難燃性樹脂組成物を用いて、良好な誘電特性と難燃性を両立させた積層板を提供するものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】請求項1に記載の発明は、分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物と、エポキシ樹脂、フェノール類及びイミド類から選ばれる化合物とを予め反応させて得られるオリゴマー(A)及び前記オリゴマー(A)と反応性を有しない難燃剤(B)を必須成分とする難燃性樹脂組成物の製造方法において、オリゴマー(A)と難燃剤(B)とを150℃以下でかつ溶融軟化した状態で混合することを特徴とする難燃性樹脂組成物の製造方法である。

【0007】積層板を製造する工程において樹脂組成物を溶剤に溶解してワニスとして用いる必要がある。50℃以上で溶融軟化したオリゴマー(A)に難燃剤(B)を投入攪拌して混合させることにより、溶剤に溶解させてワニスとする際に、選択的にオリゴマー(A)の溶解性が高い溶剤を用いて、難燃化に必要な配合量の難燃剤を溶解することができる。すなわち本発明によれば、難燃剤の溶解性が低い溶剤を用いて(A)の溶液を調製した場合でも難燃剤を当該溶剤への溶解度を超える配合量で用いることが可能となり、ワニスを室温以下の状態で保管しても難燃剤が再結晶して析出することなく、あるいは析出することがあっても析出するまでの時間を長くすることができる。オリゴマー(A)と難燃剤(B)とを配合する温度が50℃未満であると難燃剤(B)が再結晶析出しやすく、また、150℃を超えると、オリゴマーが熱反応することにより分子量が大きくなり、ゲル化時間が短くなったりワニスとした時の粘度が増加するため好ましくない。このことから、オリゴマー(A)と難燃剤(B)とを配合する温度範囲は、150℃以下でかつ溶融軟化した状態となる温度範囲とされるのが好ま

しく、120℃以下でかつ溶融軟化した状態となる温度範囲とされるのがより好ましく、110℃以下でかつ溶融軟化した状態となる温度範囲とされるのがさらに好ましい。なお、難燃剤の溶解度が低い溶剤を用いてワニス化する場合は、加熱中に溶剤を加えても冷却後に投入してもどちらでもよいが、加熱中に溶剤を加えた方がより難燃剤の析出を防ぐには効果的である。

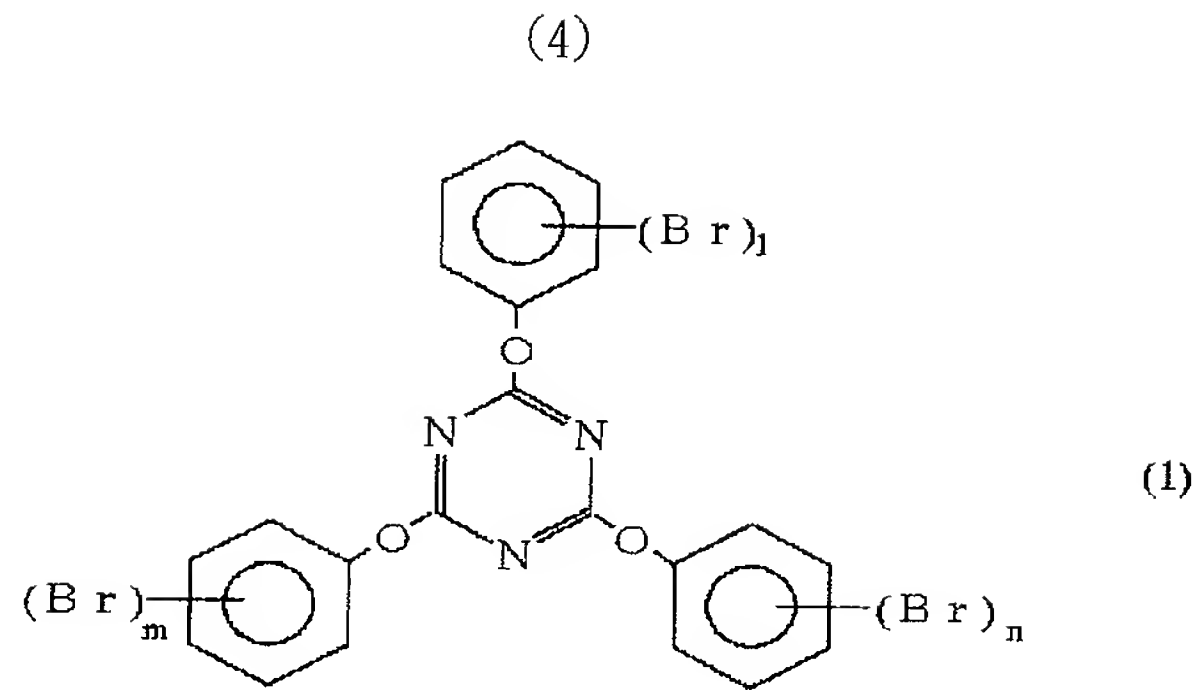
【0008】また、請求項2に記載の発明は、分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物とエポキシ樹脂、フェノール類及びイミド類から選ばれる化合物とを反応させてオリゴマー(A)とする際に、シアネート類化合物の反応率が10～70%であるように反応させてなる請求項1に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法である。

【0009】シアネート類化合物の反応率が10%未満であると難燃剤(B)が析出しやすい傾向があり、さらに、シアネート類化合物は結晶性が高いためにワニス化した際に溶剤中にシアネート類化合物が再結晶する場合があったりする。シアネート類化合物の反応率が70%を超えると、ワニスとしたときに粘度が高くなり、含浸性が低下しプリプレグ表面の平滑性が失われる傾向があり、またゲル化時間がプリプレグを作製するときの塗工作業上問題となるまで短くなったりワニスの保存安定性(ポットライフ)が失われる傾向がある。シアネート類化合物の反応率は、20～60%であるのがより好ましい。

【0010】また、請求項3に記載の発明は、分子中に2以上のシアナト基を有するシアネート類化合物が、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン及びフェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1又は2に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法である。

【0011】また、請求項4に記載の発明は、難燃剤(B)が、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブromoエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン及びヘキサブロモシクロドデカン並びに化2の(1)で表される化合物からなる群から選ばれる1種又は2種以上の化合物である請求項1、2又は3に記載の難燃性樹脂組成物の製造方法である。

【化2】



1、m及びnは、1～5の整数を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい

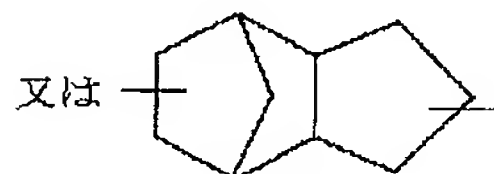
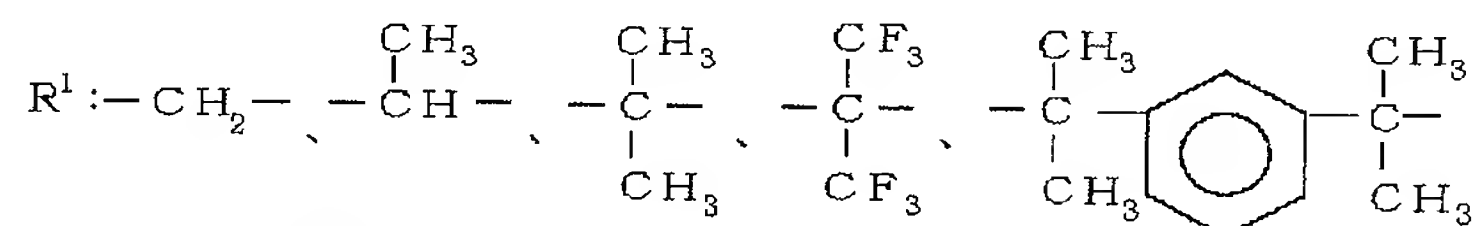
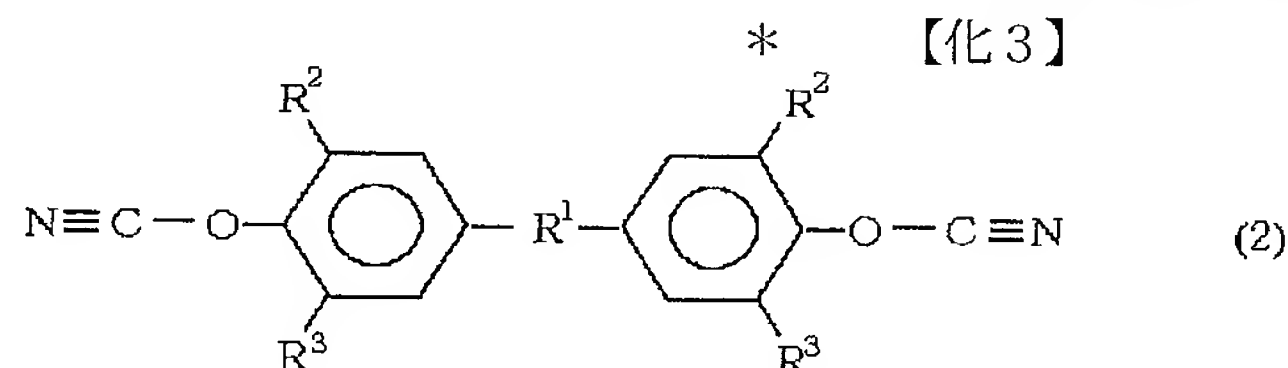
【0012】また、請求項5に記載の発明は、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法により製造された難燃性樹脂組成物の硬化物をマトリックスとしてなる積層板である。

【0013】

*【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。

【0014】本発明において用いられるシアネート類化合物としては、例えば、化3の(2)で表されるシアネート類化合物が挙げられる。

【化3】



R²、R³: -H 又は低級アルキル基を表し、それぞれ同じであっても異なってもよい

なかでも、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)プロパン、ビス(4-シアナトフェニル)エタン、ビス(3, 5-ジメチル-4-シアナトフェニル)メタン、2, 2-ビス(4-シアナトフェニル)-1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン、 α , α' -ビス(4-シアナトフェニル)-m-ジイソプロピルベンゼン及びフェノール付加ジシクロペンタジエン重合体のシアネートエステル化合物が好ましい。

【0015】本発明において用いられるエポキシ樹脂としては、分子中にエポキシ基を有するものであればよく、特に制限はない。代表的なエポキシ樹脂を例示すると、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビフェニル型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、アルキルフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、キシレンノボラック型エポキシ樹脂、フェノールサリチルアルデヒド型エポキシ樹脂、ナフトールアラルキレン型エポキシ樹脂、ザイロック型エポキシ樹脂、ジヒドロキシナフタレン型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂などが挙げられる。これらのエポキシ樹脂は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

エポキシ樹脂の配合量は、シアネート類化合物100重量部に対して5～300重量部の範囲で適宜選択される。シアネート類化合物とエポキシ樹脂とは、金属触媒の存在下に有機溶媒中において、80～120℃で10～240分間加熱撹拌することにより反応させることができる。この反応において用いられる有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒などが挙げられる。

【0016】また、本発明において用いられるフェノール類としては、分子中にフェノール性水酸基を有するものであればよく、特に制限はない。代表的なフェノール類を例示すると、ノニルフェノール、ブチルフェノール、アミルフェノール、オクチルフェノール、クミルフェノール、フェノールノボラック樹脂、フェノールキシリレン樹脂、フェノール付加ポリブタジエン樹脂などが挙げられる。これらフェノール類は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。フェノール類の配合量は、シアネート類化合物100重量部に対して5～30重量部の範囲で適宜選択される。シアネート類化合物とフェノール類とは、金属触媒の存

在下に有機溶媒中において、80～120℃で10～240分間加熱撹拌することにより反応させることができる。この反応において用いられる有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒などが挙げられる。

【0017】また、本発明において用いられるイミド類としては、分子中にイミド基を有するものであればよく、特に制限はない。代表的なイミド類を例示すると、ビフェニル型、ナフタレン型、キシリレン型、メラミン型、カルボニル型、スルホニル型などが挙げられる。これらイミド類は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。イミド類の配合量は、シアネート類化合物100重量部に対して5～300重量部の範囲で適宜選択される。シアネート類化合物とイミド類とは、金属触媒の存在下に有機溶媒中において、80～120℃で10～240分間加熱撹拌することにより反応させることができる。この反応において用いられる有機溶媒としては、トルエン、ベンゼン、キシレンなどの芳香族炭化水素系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒などが挙げられる。

【0018】本発明において用いられる難燃剤(B)としては、1, 2-ジブロモ-4-(1, 2-ジブromoエチル)シクロヘキサン、テトラブロモシクロオクタン、ヘキサブロモシクロドデカン等の脂肪族環型難燃剤、前記化2の(1)で表される複素環型難燃剤等が挙げられる。化2の(1)で表される複素環型難燃剤としては、2, 4, 6-トリス(トリブromoフェノキシ)-1, 3, 5-トリアジンが挙げられる。これらの難燃剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0019】オリゴマー(A)と難燃剤(B)とは、オリゴマー(A)100重量部に対して、難燃剤(B)5～30重量部の範囲で配合するのが好ましく、難燃剤(B)5～20重量部の範囲で配合するのがより好ましく、難燃剤(B)10～20重量部の範囲で配合するのがさらに好ましい。難燃剤が5重量部未満であると、難燃性が不足する傾向があり、30重量部を超えると硬化させてえられる硬化物の耐熱性が低下する傾向がある。

【0020】本発明により製造される難燃性樹脂組成物には硬化反応を促進するための硬化促進剤を配合するのが好ましい。硬化促進剤としては、コバルト、マンガン、スズ、ニッケル、亜鉛、銅等の有機金属塩化合物を用いることができる。具体的には、ナフテン酸亜鉛、ナフテン酸銅、ナフテン酸コバルト、ナフテン酸ニッケル、ナフテン酸マンガン、2-エチルシクロヘキサノコバルト等が挙げられる。これらは、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】また本発明により製造される難燃性樹脂組成物には、必要に応じて充填剤及びその他添加剤を配合

することができる。必要に応じて配合される充填剤としては、通常、無機充填剤が好適に用いられ、具体例としては熔融シリカ、ガラス、アルミナ、チタニア、ジルコン、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、珪酸アルミニウム、窒化珪素、窒化ホウ素、ベリリア、ジルコニア、チタン酸バリウム、チタン酸カリウム、チタン酸カルシウム等が用いることができる。

【0022】本発明により製造される難燃性樹脂組成物は、加熱硬化させることにより、印刷配線板の基板となる積層板の製造に供せられる。すなわち、本発明により製造される難燃性樹脂組成物を溶剤に溶解してワニス化し、ガラス布等の基材に含浸し、乾燥することによってまずプリプレグを作製する。ここでの乾燥とは、溶剤を使用した場合には溶剤を除去すること、溶剤を使用しない場合には室温での流動性がなくなるようにすることという。次いでこのプリプレグの任意枚数及びその片面又は両面に金属はくを重ねて加熱成形することによっていわゆる金属張積層板とする。この金属張積層板にエッチングを施して印刷配線板とする。ワニス化するために使用される、溶剤は特に限定するものではないが、具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン類、トルエン、キシレン、メシチレン等の芳香族炭化水素類、メトキシエチルアセテート、エトキシエチルアセテート、ブトキシエチルアセテート、酢酸エチル等エステル系、N-メチルピロリドン、ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド類等の溶剤が用いられる。その中でもオリゴマー(A)の溶解性やワニスとした時の粘度やワニスの保存安定性が良好となる溶剤を用いることが好ましく、具体的にはケトン類が望ましい。また、これら上記溶剤は、1種類を単独で用いてもよく、2種類以上を組み合わせ用いてもよい。

【0023】本発明により製造される難燃性樹脂組成物を溶剤に溶解して得られたワニスは、ガラス繊維織布やガラス繊維不織布、有機繊維織布や有機繊維不織布、紙など通常積層板の基材として汎用されている繊維基材に含浸し、80～200℃で乾燥させ、プリプレグとして積層板の製造に供される。印刷配線板用積層板とするときは要求される誘電特性に応じて繊維基材に含浸付着させる量を調節する。例えば、誘電率や誘電正接が小さい積層板を製造するときには、付着樹脂分を多くする。印刷配線板用積層板は、その厚さに応じたプリプレグの枚数を重ね、さらにその外側に銅はくなど金属はくを積層して加熱加圧することにより製造することができる。

【0024】一般に、樹脂硬化物の誘電特性は、分子構造、即ち分子内の極性基の量や強さ及び分子骨格の動きやすさ等に影響を受ける。元来、シアネートエステル樹脂硬化物は低極性、剛直かつ対称性構造のトリアジン骨格を有するため低誘電率及び低誘電正接である。しか

し、耐熱性を付加するためシアネートエステルに臭素我
エポキシ樹脂、臭素化多価フェノール類、臭素化イミド
類等のシアナト基との反応性を有する反応型難燃剤の併
用といった従来の方法では、シアナト基との反応により
トリアジン環以外の極性基が生成したり、硬化反応の進
行に伴って反応系が流動性を失い反応しきれない未反応
の官能基（シアナト基、グリシジル基、フェノール性水
酸基、イミド基等）が残存しやすくなるため誘電特性が
悪化し、この傾向は高周波領域でさらに顕著となる。こ
れに対して、本発明において用いられる難燃剤（B）
は、低極性構造でかつシアナト基に対して非反応型であ
りトリアジン環の生成を妨げないことから誘電特性を悪
化させることなく難燃性を付加できる。しかしながら、
難燃剤（B）は比較的低分子で低極性構造であることか
ら結晶性が高く、溶剤への溶解性が劣り溶剤が限定され
ることがあるため、シアネート類化合物と難燃剤を溶剤
でワニス化する場合に同一の溶剤では難燃化に必要な配
合量の難燃剤を溶解できないことがある。また、混合溶
剤を使用した時でも難燃剤又はシアネート類化合物のど
ちらかが溶解できなかつたり溶解しても再結晶しやすく
なる。あるいは難燃剤又はシアネート類化合物のどちら
の溶解性が低い溶剤を多量に使用し溶解させた場合は濃
度が低いワニスしか得ることができず、結果的にプリプ
レグの樹脂付着量が低くなり成形後に積層板のカスレ不
良が発生したり、多層板を製造する際には内層回路の溝
を十分に埋め込むことができずボイドが発生する可能性
がある。そこで、150℃以下でかつ溶融軟化した状態
となる温度でオリゴマー（A）と難燃剤（B）とを混合
することにより、オリゴマー（A）の分子内に難燃剤
（B）が絡まり、難燃剤（B）の再結晶して析出しにく
くなるものと考えられる。

【0025】

【実施例】以下、具体例を挙げて本発明を具体的に説明
するが、本発明はこれらに限られるものではない。

【0026】実施例1

温度計、冷却管、攪拌装置を備えた2リットルの4つ口
セパラブルフラスコに2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパン（旭チバ株式会社製、Arocy B-
10（商品名）を使用）300g及びtert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポ
キシ樹脂（油化シェルエポキシ株式会社製、YL-62
17（商品名）を使用）50gを投入し、150℃で2
時間加熱反応させてオリゴマー（A）を得た。反応終了
後において、2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロ
パンの反応率は約45%であった。なお、反応率は、
液体クロマトグラフィー（機種：ポンプ；株式会社日立
製作所製、L-6200（商品名）、RI検出器；株式
会社日立製作所製、L-3300（商品名）、カラム：
東ソー株式会社製、TSKgel-G4000H、G2
000H（商品名）、溶媒：テトラヒドロフラン、濃

度：1%）で確認した。このオリゴマー（A）を80℃
に冷却後、1, 2-ジブロモ-4-（1, 2-ジブロモ
エチル）シクロヘキサン（アルベマール社製、SAYT
EXBC-462（商品名）を使用）を50g配合し
1時間攪拌した。次いで、メチルエチルケトンに攪拌し
ながら投入し、硬化促進剤としてナフテン酸亜鉛を0.
3g配合して、不揮発分65重量%、ゲル化時間（16
0℃）が約400秒のワニスを調製した。

【0027】実施例2

2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンをビス
（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メタン
（旭チバ株式会社製、Arocy M-10（商品名）
を使用）に変更し、tert-ブチル基置換フェノール
サリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂をp-ノ
ニルフェノール（関東化学株式会社製、NPhOH（商
品名）を使用）に変更し、150℃で1時間反応させる
ようにしたほかは実施例1と同様にしてオリゴマー
（A）を得た。このとき実施例1と同様にして確認した
反応率は約45%であった。さらに、1, 2-ジブロモ
-4-（1, 2-ジブロモエチル）シクロヘキサンをテ
トラブロモシクロオクタン（アルベマール社製、SAY
TEX BC-48（商品名）を使用）に変更したほか
は、以下実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0028】実施例3

2, 2-ビス（4-シアナトフェニル）プロパンを α ,
 α' -ビス（4-シアナトフェニル）-m-ジイソプ
ロピルベンゼン（旭チバ株式会社製、RTX-366
（商品名）を使用）に変更し、tert-ブチル基置換
フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹
脂をN-フェニルマレイミド（和光純薬株式会社製、P
-MI（商品名）を使用）に変更したほかは実施例1と
同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例1
と同様にして確認した反応率は約45%であった。さら
に、1, 2-ジブロモ-4-（1, 2-ジブロモエチ
ル）シクロヘキサンをヘキサブロモシクロドデカン（ダ
レートレイクス社製、CD-75P（商品名）を使用）
に変更したほかは、実施例1と同様にしてワニスを調製
した。

【0029】実施例4

ビス（3, 5-ジメチル-4-シアネートフェニル）メ
タンを2, 2-ビス（4-シアネートフェニル）-1,
1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロプロパン（旭チバ
株式会社製、Arocy F-10（商品名）を使用）
に変更し、150℃で2時間反応させたほかは実施例2
と同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例
1と同様にして確認した反応率は約45%であった。さら
に、テトラブロモシクロオクタンを臭素化トリフェニ
ルシアヌレート（第一工業製薬株式会社製、ピロガード
SR-245（商品名）を使用）に変更したほかは、実
施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0030】実施例5

tert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂をナフトール-アラルキレン型エポキシ樹脂（新日鉄化学株式会社製、ESN-175（商品名））に変更したほかは実施例1と同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例1と同様にして確認した反応率は約45%であった。以下実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0031】実施例6

tert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂をメチル基及びtert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂（住友化学工業株式会社製、TMH-574（商品名））に変更し、150℃で3時間反応させるようにしてほかは実施例1と同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例1と同様にして確認した反応率は約45%であった。以下実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0032】実施例7

tert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂をp-クレゾールに変更し、150℃で1時間反応させるようにしてほかは実施例1と同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例1と同様にして確認した反応率は約45%であった。以下実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0033】実施例8

tert-ブチル基置換フェノールサリチルアルデヒドノボラック型エポキシ樹脂をビス（4-マレイミドフェニル）メタン（三井化学株式会社製、BMI（商品名））に変更し、150℃で3時間反応させるようにしてほかは実施例1と同様にしてオリゴマー（A）を得た。このとき実施例1と同様にして確認した反応率は約45%であった。以下実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0034】比較例1

1, 2-ジブromo-4-（1, 2-ジブromoエチル）シクロヘキサンを臭素化ビスフェノールA型エポキシ樹脂*

*（住友化学工業株式会社製、ESB400T（商品名））に変更し、室温（約15℃）において配合するようにしたほかは実施例1と同様にしてワニスを調製した。

【0035】比較例2

テトラブromoshクロオクタンを臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬株式会社製、BREN-S（商品名））に変更し、室温（約15℃）において配合するようにしたほかは実施例2と同様にしてワニスを調製した。

【0036】比較例3

ヘキサブromoshクロドデカンを臭素化ビスフェノールA（帝人化成株式会社製、FG-2000（商品名））に変更し、室温（約15℃）において配合するようにしたほかは実施例3と同様にしてワニスを調製した。

【0037】比較例4

テトラブromoshクロオクタンを臭素化フェノールノボラック型エポキシ樹脂（比較例2と同じ製品を使用）に変更し、室温（約15℃）において配合するようにしたほかは実施例4と同様にしてワニスを調製した。

【0038】比較例5

テトラブromoshクロオクタン、メチルエチルケトン及び硬化促進剤を室温（約15℃）において配合するようにしたほかは実施例2と同様にしてワニスを調製した。

【0039】比較例6

メチルエチルケトンをトルエンに変更したほかは比較例5と同様にしてワニスを調製した。

【0040】実施例1～8並びに比較例1～6で調製したワニスについて、配合直後及び配合後10℃で7日間保管したときの外観の変化を観察した。その結果を異常なく保管できた日数を保管日数として表1に示す。なお、例えば保管日数2日（比較例5）とは、保管開始後2日目に難燃剤が析出したことを意味する。また、保管日数7日とは、7日間の保管後も異常が認められなかったので、試験を7日で打ち切ったことを意味する。

【0041】

【表1】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
保管日数	7日	7日	7日	7日	7日	7日	7日	7日
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6		
保管日数	7日	7日	7日	7日	2日	4日		

注）比較例5のワニス：2日後に難燃剤析出。比較例6

のワニス：配合直後からワニスの粘度が高く、4日後に

難燃剤析出、6日後にゲル化。

【0042】実施例1～8並びに比較例1～6で調製し

たワニスを、調製してすぐに厚さ0.2mmのEガラス織布に、付着量が約41重量%となるように含浸、乾燥してプリプレグを作製した。作製したプリプレグについて、表面の外観を目視で、内部を顕微鏡で観察した。その結果を表2に示す。なお、プリプレグ表面については、ゆずはだ、はじきの発生又は難燃剤の析出が認めら*

*れたものをNGと意味し、これらの現象が認められなかったものを良好とした。また、プリプレグ内部については、ボイドの発生が認められたものをNGとし、ボイドの発生が認められなかったものを良好とした。

【0043】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
表面	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
内部	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6		
表面	良好	良好	良好	良好	良好	NG		
内部	良好	良好	良好	良好	良好	NG		

【0044】次に、前記で作製したプリプレグ4枚を重ね、その最外層に厚さ18μmの銅はくを配置し、温度170℃、圧力2.5MPaの条件で60分間加熱加圧成形し、その後、230℃で120分加熱処理することにより、厚さ約0.8mmの銅張積層板を作製した。作製した銅張積層板について、1MHzにおける比誘電率※

20※及び誘電正接を周波数JIS-C-6481に規定されるブリッジ法によって測定した。また、周波数1GHzにおける比誘電率及び誘電正接をトリプレート構造直線線路共振器法により測定した。その結果を表3に示す。

【0045】

【表3】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
比誘電率	1MHz	3.88	3.68	3.85	3.75	3.86	3.69	3.77	3.87
	1GHz	3.85	3.65	3.82	3.73	3.81	3.67	3.74	3.84
誘電正接	1MHz	55	48	56	62	57	62	38	57
	1GHz	78	69	75	82	81	88	62	88
		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6		
比誘電率	1MHz	4.08	3.98	4.10	3.96	3.87	3.92		
	1GHz	4.05	3.93	4.06	3.92	3.85	3.90		
誘電正接	1MHz	69	54	65	66	50	52		
	1GHz	92	72	89	88	72	73		

注) 誘電正接の単位: 10⁻⁴

【0046】次に作製した銅張積層板から銅はくをエッチングにより除去し、温度121℃、気圧0.22MPaのプレッシャクッカーテスト中に、1時間、2時間、3時間及び4時間保持した後、260℃の溶融はんだに20秒浸漬して外観の変化を観察することによりは

んだ耐熱性を調べた。この試験を試験片3枚について行い、ミーズリングやふくれの発生が認められなかった試験片の枚数を表4に示す。表5において、例えば、PCT1とあるのはプレッシャクッカーテスト中に1時間保持したときの結果を意味する。

【0047】

【表 4】

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7	実施 例 8
P C T 1	3	3	3	3	3	3	3	3
P C T 2	3	3	3	3	3	3	3	3
P C T 3	3	3	3	3	3	3	3	3
P C T 4	3	3	3	3	3	3	3	3
	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6		
P C T 1	3	3	3	3	3	3		
P C T 2	2	3	3	2	3	2		
P C T 3	1	3	2	0	3	1		
P C T 4	0	0	2	0	3	0		

【0048】表1～4に示された結果から、本発明の製造方法により製造された難燃性樹脂組成物は、ワニスとしたとき、粘度が適正であり、保存安定性に優れ、プリプレグの外観も良好であり、内部にボイドが認められず、積層板としたとき、誘電特性特に1GHzという高周波における誘電特性が優れ、また、はんだ耐熱性、難燃性のいずれも優れていることが示される。これに対して、本発明の製造方法によらない比較例1～4では、比誘電率、誘電正接が共に高く、特に1GHzでの誘電正接が更に高くなっており、高温高湿下においてははんだ耐熱性の低下が見られることが示される。また、本発明の製造方法によらない比較例5では、ワニスの保存安定性が劣っていることが示される。さらに、本発明の製造方*

*法によらない比較例6では、ワニスの保存安定性が劣っているほか、プリプレグの外観が悪くしかも内部にボイドが認められ、高温高湿下においてははんだ耐熱性の低下が見られることが示される。

【0049】

【発明の効果】本発明の製造方法によって得られる難燃性樹脂組成物は、ワニスとしたときの保存安定性が良好であり、良好な誘電特性と難燃性を両立させ、高温高湿下でのはんだ耐熱性が良好である。本発明の製造方法によって得られる難燃性樹脂組成物を用いて製造された積層板は、良好な誘電特性と難燃性を有し、高温高湿下でのはんだ耐熱性が良好であるから、高周波信号を扱う機器に用いる印刷配線板の基板として好適である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷
// H 0 5 K 1/03

識別記号
6 1 0

F I
H 0 5 K 1/03

タームコード* (参考)
6 1 0 H

(72)発明者 佐瀬 茂雄
茨城県下館市大字小川1500番地 日立化成
工業株式会社下館研究所内

Fターム(参考) 4F100 AB17 AB33 AG00 AK33A
AK49A AK51A AK53A AT00B
BA02 BA05 CA08A DG01
EJ08A EJ82 GB43 JB12A
JG05 JJ07
4J002 CD201 CM021 EB096 EU186
FD136 GF00 GQ00 GQ05
4J043 PA01 QC14 QC17 QC23 QC24
RA41 RA51 SA13 SB01 TA02
TA37 TA73 TB01 UA131
UB011 UB021 UB061 ZA13
ZA41 ZB50